

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2001-307781

(43)Date of publication of application : 02.11.2001

(51)Int.CI.

H01M 10/44
H01M 4/58
H01M 10/40
H02J 7/00

(21)Application number : 2000-
127618

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 24.04.2000

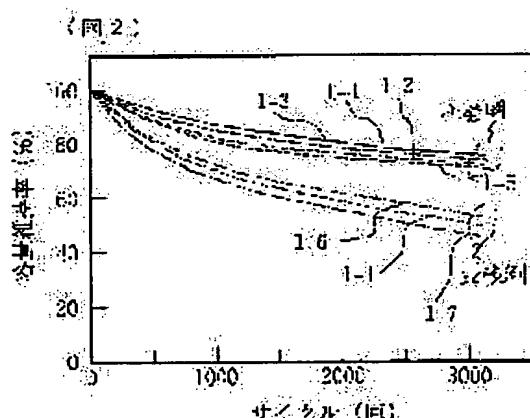
(72)Inventor : YOSHIKAWA MASANORI
YANAI YOSHIMI
YAMAGATA TAKEO
ANDO HISASHI
MURANAKA YASUSHI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS CHARGING/DISCHARGING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To aim at a long service life for a large lithium secondary battery using spinel type lithium manganate for a positive electrode in a power storage or an electric vehicle or the like.

SOLUTION: A discharge terminal voltage of a lithium battery using a spinel type lithium manganate for positive electrode is set in a range of 3.2–2.1 V and a charging upper limit voltage is set in the range of 4.0–4.5 V during charging. Thus, a long service life is provided for the lithium secondary battery having improved charging/discharging cycle while maintaining a high capacity retaining rate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-307781

(P2001-307781A)

(43)公開日 平成13年11月2日(2001.11.2)

(51)Int.Cl.¹H 01 M 10/44
4/58
10/40
H 02 J 7/00

識別記号

F I

H 01 M 10/44
4/58
10/40
H 02 J 7/00マーク¹(参考)P 5 G 0 0 3
5 H 0 2 9
Z 5 H 0 3 0
A 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願2000-127618(P2000-127618)

(22)出願日

平成12年4月24日(2000.4.24)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願〔平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構(再) 委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの〕

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 吉川 正則

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 矢内 吉美

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 100068504

弁理士 小川 勝男 (外2名)

最終頁に続く

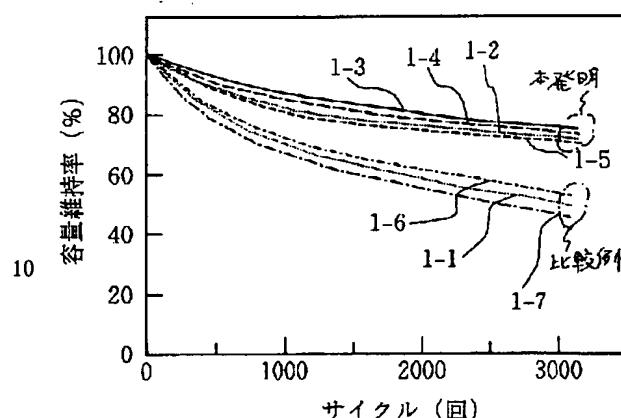
(54)【発明の名称】 リチウム二次電池及びその充放電方法

(57)【要約】

【課題】 例えは電力貯蔵用、電気自動車用等のスピネル型マンガン酸リチウムを正極とする大型リチウム二次電池の長寿命化を図ること。

【解決手段】 スピネル型マンガン酸リチウムを正極とするリチウム二次電池において、放電終止電圧を3.2V～2.1Vの範囲に設定し、充電時には充電上限電圧を4.0～4.5Vの範囲に設定して行なう。これにより、高い容量維持率を保持しつつ、充放電サイクルを向上させてリチウム二次電池の長寿命化が可能となる。

(図2)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】スピネル型マンガン酸リチウムを主体とする正極、リチウムを吸収放出する負極、リチウム塩を含む非水電解液から構成されるリチウム二次電池本体と、前記リチウム二次電池本体に接続された充放電制御装置とを備えたリチウム二次電池であって、前記充放電制御装置は、放電時には放電終止電圧を3.2～2.1Vに設定制御する放電制御手段と、充電時には充電上限電圧を4.0～4.5Vに設定制御する充電制御手段とを備えていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】スピネル型マンガン酸リチウムを主体とする正極、リチウムを吸収放出する負極、リチウム塩を含む非水電解液から構成されるリチウム二次電池において、電池電圧がスピネル型マンガン酸リチウムの3V領域の充放電電位に相当する放電終止電圧まで放電することを特徴とするリチウム二次電池の充放電方法。

【請求項 3】スピネル型マンガン酸リチウムを主体とする正極、リチウムを吸収放出する負極、リチウム塩を含む非水電解液から構成されるリチウム二次電池の充放電方法であって、放電終止電圧を3.2～2.1Vに設定制御して放電することを特徴とするリチウム二次電池の充放電方法。

【請求項 4】スピネル型マンガン酸リチウムを主体とする正極、リチウムを吸収放出する負極、リチウム塩を含む非水電解液から構成されるリチウム二次電池の充放電方法であって、充電上限電圧を4.0～4.5Vに設定制御して充電することを特徴とするリチウム二次電池の充放電方法。

【請求項 5】スピネル型マンガン酸リチウムを主体とする正極、リチウムを吸収放出する負極、リチウム塩を含む非水電解液から構成されるリチウム二次電池の充放電方法であって、放電時には放電終止電圧を3.2～2.1V、充電時には充電上限電圧を4.0～4.5Vにそれぞれ設定制御することを特徴とするリチウム二次電池の充放電方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池及びその充放電方法に係り、特に、スピネル型マンガン酸リチウムを主体とする正極を用いたリチウム二次電池及びその充放電方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】情報化社会の発達に伴ってパソコン、携帯電話等の普及が、今後益々増大することが予想される。リチウム二次電池は、電池電圧が高く高エネルギー密度であるため、開発が盛んであり、パソコン、携帯電話等のワイヤレス電子装置の電源として実用化されつつある。

【0003】しかしながら、携帶用機器以外の用途については、例えば電力貯蔵用、電気自動車等の大型の電源

を考えられるが、これら用途に適用するには電池の大容量化、長寿命化、高出力化、低成本化が不可欠である。

【0004】大型電池では、多量の電極材料を用いるため、稀少金属であるコバルトを主成分とした市販電池のリチウムコバルト複合酸化物正極材料では資源的に不安があり、また、コストも高くなる恐れがある。それに代わる正極材料としてリチウムマンガン複合酸化物が期待されている。

【0005】しかし、リチウムマンガン複合酸化物を正極材料とする電池を、電力貯蔵、電気自動車等の大型の電源として用いるには長寿命化が特に重要な課題である。この種の電池の長寿命化に関する技術としては例えば、特開平11-204148号公報が挙げられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述した特開平11-204148号公報によれば、負極に黒鉛を、正極にスピネル型マンガン酸リチウムを用いた電池の容量回復方法の技術が開示されている。すなわち、1mC～10mCの微小電流で1.0～2.0Vの電池電圧まで過放電させることにより電池の放電容量を回復させようというものである。

【0007】しかしながら、この種の二次電池においては、1.0～2.0Vまで電池を過放電すると、負極集電体の銅の溶出など電極に悪影響を及ぼす可能性があるため、電池を長寿命化する上では好ましくないと言うことがわかつてき。

【0008】本発明は上述のような背景に鑑みてなされたものであり、特に、電力貯蔵、電気自動車等の大容量電池に好適な長寿命のリチウム二次電池及びその充放電方法を提供することを目的としたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的を達成するために種々検討した結果、スピネル型マンガン酸リチウムを主体とする正極、リチウムを吸収放出する負極、リチウム塩を含む非水電解液から構成されるリチウム二次電池において、電池電圧がスピネル型マンガン酸リチウムの3V領域の充放電電位に相当する放電終止電圧まで放電することにより、過放電の心配もなく、電池の寿命を最大限に延ばすことができるという知見が得られた。

【0010】すなわち、本発明はかかる知見に基づいてなされたものであり、本発明のリチウム二次電池は、スピネル型マンガン酸リチウムを主体とする正極、リチウムを吸収放出する負極、リチウム塩を含む非水電解液から構成されるリチウム二次電池本体と、前記リチウム二次電池本体に接続された充放電制御装置とを備えたリチウム二次電池であって、前記充放電制御装置は、放電時には放電終止電圧を3.2～2.1Vに設定制御する放電制御手段と、充電時には充電上限電圧を4.0～4.5Vに設定制御する充電制御手段とを備えていることを特徴とする。

【0011】また、本発明のリチウム二次電池の充放電方法は、スピネル型マンガン酸リチウムを主体とする正極、リチウムを吸収放出する負極、リチウム塩を含む非水電解液から構成されるリチウム二次電池の充放電方法であって、放電時には放電終止電圧を3.2～2.1Vに設定制御して放電し、充電時には充電上限電圧を4.0～4.5Vに設定制御して充電することを特徴とする。

【0012】すなわち、本発明のリチウム二次電池及びその充放電方法は、放電終止電圧を3.2V～2.1V、充電上限電圧を4.0V～4.5Vにそれぞれ設定制御して充放電を繰り返すことを特徴とし、それにより、リチウム二次電池の高い容量維持率を保持した状態で充放電サイクル数を向上させ、電池の長寿命化を可能とした。上記好ましい充電上限電圧領域より電圧が高い場合には、電解液の分解の恐れが有り長寿命が困難となり、一方、低い場合は十分な電池容量が得られなくなる。

【0013】一般に、充放電サイクルを繰り返すに従つてリチウム二次電池の放電容量は低下するが、その要因としては、放電時に負極から正極に十分にリチウムが戻らないため、そのリチウムが失活リチウム(電極活物質として働く)となり、負極に残留し、充放電に利用可能なリチウム量が少なくなっていくことが考えられる。

【0014】本発明はこの点に着目したものであり、放電時に負極から正極にリチウムが十分に電気化学的に移動できる正極電位に放電終止電圧を設定することである。スピネル型マンガン酸リチウムには3.0V領域の充放電領域があるが、4.0Vの充放電領域から、この3.0V領域に移るところでは、スピネル型マンガン酸リチウムのリチウムの格子サイトをリチウムが100%占有した状態になる。

【0015】従つて、この3.0Vの充放電領域まで放電することにより十分に負極のリチウムが正極のスピネル型マンガン酸リチウムの格子サイトに挿入される。しかしながら、実際の電池では、放電末期では負極の電位が上昇する場合があるため、この3V領域に相当する正極電位まで放電するには、電池の放電終止電圧としては3.2V以下、2.1V以上の範囲が好適であることがわかった。充放電時の電池の放電終止電圧を3.2以下、2.1V以上の範囲に設定することにより、長寿命のリチウム二次電池を提供できることがわかった。

【0016】すなわち、リチウム二次電池の電池電圧を放電終止電圧が好ましい3.2～2.1Vの範囲に設定することにより、放電時に負極から正極に十分にリチウムが戻されるため、失活リチウムが少なくなり、その分充放電に利用可能なりチウムの減少を抑制でき、長寿命化が可能となったものである。

【0017】この種のリチウム二次電池を構成する電解質としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート

ト、メチルエチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1, 2-ジエトキシエタン等より少なくとも1種以上選ばれた非水溶媒に、例えば、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiPF₆等よりなるリチウム塩の少なくとも1種を溶解させた有機電解液あるいはリチウムイオンの伝導性を有する固体電解質あるいはゲル状電解質あるいは溶融塩等、一般に炭素系材料、リチウム金属、あるいはリチウム合金を負極活物質として用いた電池で使用される既知の電解質を用いることができる。

10 【0018】また、電池の構成上の必要性に応じて微孔性セパレータを用いても本発明の効果はなんら損なわれない。

【0019】本発明の電池の用途としては、電気自動車用、電力貯蔵用等の大容量電池に好適であるが、これに限らず、長寿命を必要とする他の用途の電源としても使用可能であることは言うまでもない。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に本発明の代表的な実施例を挙げ、図面を参照しながら本発明をさらに具体的に説明する。

【0021】

【実施例】〈実施例1〉スピネル型マンガン酸リチウムの正極材料は、導電剤の黒鉛、結着剤のポリフッ化ビニリデンを85：10：5の重量比で秤量した。これらを、らいかい機で30分混練後、厚さ20μmのアルミニウム箔に塗布し、正極とした。負極材料には黒鉛を、結着剤にはポリフッ化ビニリデンを用い、90：10の重量比で正極と同様に混練し、厚さ20μmの集電体となる銅箔に塗布した。

30 【0022】図1に製造した電池の断面図を示す。正負の塗布電極は、プレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後、150°Cで5時間真空乾燥した。これら正極1と負極2とを、微多孔性ポリプロピレン製セパレータ3を介して積層し渦巻き状に捲回し、捲回群を電池缶4に挿入した。

【0023】負極端子7は、電池缶の底に溶接し、正極端子5は電池蓋6の裏面に溶接した。電解液11として、LiPF₆を濃度1mol/lになるようにエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に溶解したもの

40 を用い、電池缶4内に注入した。電解液11を注入後、電池蓋6をパッキン10を介してかしめて円筒形電池を作製した。なお、電池蓋6は、中空構造を形成し、破裂弁8をパッキン9で押圧し、充放電時に電池内圧が異常に上昇したときには破裂弁8が破れて、電池の爆発を未然に防止する構成となっている。

【0024】こうして作製した電池について、下記の条件で充放電サイクル試験を行った。

【0025】充放電電流は、充放電のいずれも0.25Cの電流に設定し、充電は充電時間12時間、充電上限電圧4.

50 2Vの定電流定電圧充電を行い、放電は、表1に示す各電

池試料(No. 1-1～No. 1-7)の放電終止電圧を行った。表1には、充放電サイクル(3000回)における容量維持率の結果についても表示した。

(表1)

電池の試料No.	放電終止電圧(V)	充放電サイクル(3000回)維持率
No. 1-1	3.3	50%程度
No. 1-2	3.2	70%以上
No. 1-3	3.0	70%以上
No. 1-4	2.5	70%以上
No. 1-5	2.1	70%以上
No. 1-6	2.0	50%程度
No. 1-7	1.8	50%程度

【0027】また、図2には、各試料電池のサイクル経過時の容量維持率を示した。図中の符号は試料電池のNo.を表示している。ここで容量維持率は、各サイクルの放電容量を初サイクルの放電容量で割った値である。
上記表1及び図2の結果から試料No. 1-2～1-5の電池は3000サイクルを経過した時点で容量維持率はいずれも70%以上であったが、試料No. 1-1、1-6及び1-7の電池は、いずれも容量維持率は50%程度と低い値であった。

【0028】〈実施例2〉負極に非晶質炭素を用いた以外は実施例1と同様に電池を作製した。作製した電池は

(表2)

電池の試料No.	充電上限電圧(V)	充放電サイクル(3000回)維持率
No. 2-1	4.6	50%程度
No. 2-2	4.5	70%強
No. 2-3	4.3	70%強
No. 2-4	4.0	70%強
No. 2-5	3.9	70%強

【0031】充電上限電圧が4.6Vと高い試料No. 2-1の容量維持率は3000サイクルで50%程度であった。一方、本実施例の充電上限電圧が4.5V以下の試料No. 2-2～2-5の維持率は70%強であった。

【0032】図4に初回の放電容量の比較を示す。ここでは試料No. 2-1の放電容量を100%として示した。充電上限電圧が3.9Vと低い試料No. 2-5の電池は60%程度と低い値を示した。

【0033】したがって、これら表2及び図4のサイクルと放電容量の結果から、No. 2-5は電池として用いるには容量が低いため適さない。したがって、充電上限電圧の好適な範囲は4.0～4.5Vである。

【0026】

【表1】

放電電圧を2.5V一定とし、充電上限電圧を1) 4.6V、2) 4.5V、3) 4.3V、4) 4.0V、5) 3.9Vに設定し、サイクル試験を行った。それぞれの電池を試料No. 2-1、試料No. 2-2、試料No. 2-3、試料No. 2-4、試料No. 2-5とする。

【0029】充放電電流は0.3C、充電は充電上限電圧に電池電圧が達した時点で充電が終了する定電流充電を行った。サイクル試験結果を表2及び図3に示す。

【0030】

【表2】

【0034】〈実施例3〉図5は本発明の充放電制御装置の構成を示すブロック図の一例である。充放電制御装置は、リチウム二次電池51、充電制御部52、放電制御部53、電圧検出部54、電流検出部55、スイッチ部56、入力端子57a、57b、および出力端子58a、58bから構成されている。

【0035】充電制御部52および放電制御部53は、いずれもスイッチ部56を介してリチウム二次電池51に接続されている。スイッチ部56の切り替えにより充電、放電のいずれにも対応できる構成になっている。電圧検出部54、電流検出部55はそれぞれリチウム二次電池51に並列、直列に接続されている。

【0036】電圧検出部54で検出した電池電圧情報および電流検出部55で検出した充放電電流情報は、充電制御部52、放電制御部53に送られ、その情報により充放電を制御する構成になっている。

【0037】放電時では放電の進行と共に電池電圧が低下し、放電終止電圧の設定値に電池電圧が達した時、放電制御部53からの指示により、スイッチ部56でリチウム二次電池51と放電制御部53が電気的に切断される。さらに、放電制御部53は電圧検出部54からの電圧情報および電流検出部55からの電流情報を基に定電流、あるいは定出力での放電が可能に設計されている。

【0038】一方、充電制御部52は、定電流充電あるいは定電流定電圧充電のいずれも可能なように設計されている。定電流充電ではリチウム二次電池51の電圧が充電上限電圧に達した時、すなわち電圧検出部54からの電圧情報を基に、放電時と同様にスイッチ部56でリチウム二次電池51と充電制御部52が電気的に切断される。

【0039】定電流定電圧充電では電圧検出部54の検出電圧が設定した充電上限電圧に達した時に、設定電圧以上に充電電圧が上昇しないよう電圧検出部54からの電圧情報および電流検出部55からの電流情報を基に、充電電流を充電制御部52で制御できる機構になっている。この場合充電終止は予め設定した充電時間あるいは充電電流に達した時に、充電制御部52からの指示により、スイッチ部56でリチウム二次電池と充電制御部52が電気的に切断される機構になっている。

【0040】さらに、これら定電流充電あるいは定電流定電圧と、予め設定した充電電気容量で充電を停止させる定容量充電との組み合わせも可能である。

【0041】図5では電圧検出部54、電流検出部55が充電制御部52および放電制御部53と別構成になっているが、これら電圧検出部54、電流検出部55を充電制御部52および放電制御部53に内蔵する構成としても制御に支障をきたすものではない。

【0042】また、スイッチ部56についても電圧検出部54、電流検出部55と同様にこれも充電制御部52および放電制御部53に内蔵する構成としてもなんら問

題はない。

【0043】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により電力貯蔵等の大型のリチウム二次電池に好適な長寿命の電池及び電池の長寿命化が達成できる充放電方法が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用する円筒型リチウム二次電池本体の一構成例を示す断面図。

10 【図2】本発明の一実施例となる放電終止電圧を制御した場合の充放電サイクルと電池の容量維持率との関係を示す特性曲線図。

【図3】本発明の他の一実施例となる充電上限電圧を制御した場合の充放電サイクルと電池の容量維持率との関係を示す特性曲線図。

【図4】本発明の実施例となる電池の充電上限電圧と放電容量との関係を示す特性曲線図。

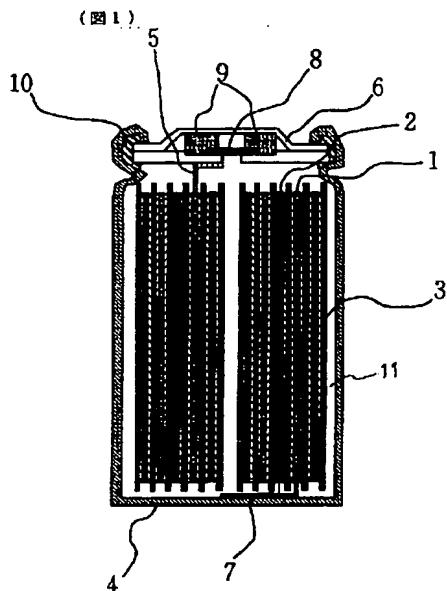
【図5】本発明の実施例となる充放電制御装置を備えたリチウム二次電池の概略説明図。

20 【符号の説明】

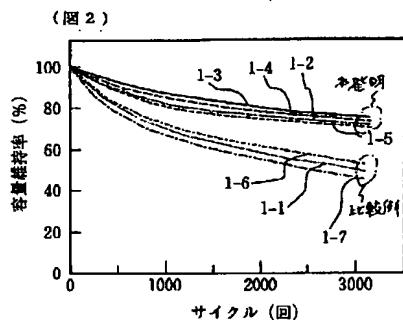
- 1…正極、
- 2…負極、
- 3…セバレータ、
- 4…電池缶、
- 5…正極リード、
- 6…電池蓋、
- 7…負極リード、
- 8…破裂弁、
- 9…パッキン、

30 10…パッキン、
 51…リチウム二次電池、
 52…充電制御部、
 53…放電制御部、
 54…電圧検出部、
 56…電流検出部、
 57a、57b…入力端子、
 58a、58b…出力端子。

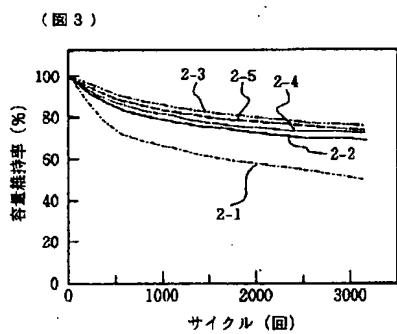
【図1】



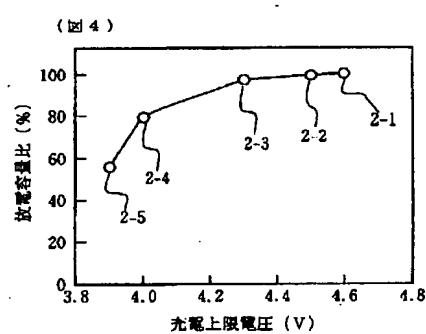
【図2】



【図3】

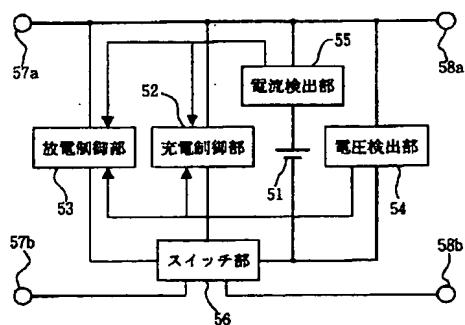


【図4】



【図5】

(図5)



フロントページの続き

(72)発明者 山形 武夫
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 安藤 寿
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 村中 康
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

F ターム(参考) 5G003 BA01 CA03 CA14 DA07
5H029 AJ02 AK03 AL12 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ02 BJ14 CJ16
CJ28 HJ05 HJ16
5H030 AA01 AS11 BB02 BB21 DD01
FF43 FF44
5H050 AA02 BA17 CA09 CB07 CB12
GA18 HA05 HA18

